



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Gebrauchsmuster**  
⑩ **DE 298 07 832 U 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**H 01 M 8/02**  
H 01 M 8/12

②① Aktenzeichen:	298 07 832.5
②② Anmeldetag:	30. 4. 98
④⑦ Eintragungstag:	2. 7. 98
④③ Bekanntmachung im Patentblatt:	13. 8. 98

DE 298 07 832 U 1

⑦③ Inhaber:  
Siemens AG, 80333 München, DE

⑤④ Hochtemperatur-Brennstoffzelle und Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel

DE 298 07 832 U 1

30.04.98

1

## Beschreibung

Hochtemperatur-Brennstoffzelle und Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel

5

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle und auf einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel.

10 Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse von Wasser die Wassermoleküle durch elektrischen Strom in Wasserstoff  $H_2$  und Sauerstoff  $O_2$  zerlegt werden. In einer Brennstoffzelle läuft dieser Vorgang in umgekehrter Richtung ab. Durch die elektrochemische Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser  
15 entsteht mit hohem Wirkungsgrad elektrischer Strom. Dies geschieht, wenn als Brenngas reiner Wasserstoff eingesetzt wird, ohne Emission von Schadstoffen und Kohlendioxid  $CO_2$ . Auch mit einem technischen Brenngas, beispielsweise Erdgas oder Kohlegas, und mit Luft, die zusätzlich mit Sauerstoff  
20 angereichert sein kann, anstelle von reinem Sauerstoff erzeugt eine Brennstoffzelle deutlich weniger Schadstoffe und weniger Kohlendioxid als andere Energieerzeuger, die mit fossilen Energieträgern arbeiten. Die technische Umsetzung des Prinzips der Brennstoffzelle hat zu unterschiedlichen Lösungen,  
25 und zwar mit verschiedenartigen Elektrolyten und mit Betriebstemperaturen zwischen 80 °C und 1000 °C, geführt.

In Abhängigkeit von ihrer Betriebstemperatur werden die Brennstoffzellen in Nieder-, Mittel- und Hochtemperatur-  
30 Brennstoffzellen eingeteilt, die sich wiederum durch verschiedene technische Ausführungsformen unterscheiden.

Bei dem aus einer Vielzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen sich zusammensetzenden Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel  
35 stapel (in der Fachliteratur wird ein Brennstoffzellenstapel



auch "Stack" genannt) liegen unter einer oberen Verbundleiterplatte, welche den Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel abdeckt, der Reihenfolge nach wenigstens eine Schutzschicht, eine Kontaktschicht, eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit, eine weitere Kontaktschicht, eine weitere Verbundleiterplatte, usw.

Die Elektrolyt-Elektroden-Einheit umfaßt zwei Elektroden und einen zwischen den beiden Elektroden angeordneten, als Membran ausgeführten Festelektrolyten. Dabei bildet jeweils eine zwischen benachbarten Verbundleiterplatten liegende Elektrolyt-Elektroden-Einheit mit den beidseitig an der Elektrolyt-Elektroden-Einheit unmittelbar anliegenden Kontaktschichten eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle, zu der auch noch die an den Kontaktschichten anliegenden Seiten jeder der beiden Verbundleiterplatten gehören. Dieser Typ und weitere Brennstoffzellen-Typen sind beispielsweise aus dem "Fuel Cell Handbook" von A. J. Appleby und F. R. Foulkes, 1989, Seiten 440 bis 454, bekannt.

20

Die metallischen Verbundleiterplatten in der Hochtemperatur-Brennstoffzelle, und damit auch die im Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel, bestehen vorzugsweise aus einer Eisenbasislegierung oder einer Chrombasislegierung. Bei einer Basislegierung besteht der Werkstoff zu wenigstens 50 Gew.-% aus dem in der Basislegierung genannten Element. Aufgrund der hohen Betriebstemperatur, von beispielsweise über 600 °C, beim Betrieb der Hochtemperatur-Brennstoffzelle ist die Zusammensetzung der jeweiligen Basislegierung dergestalt zusammenzusetzen, daß sich während des Betriebes eine Korrosionsschutzschicht auf der der Kathode zugewandten Oberfläche der Verbundleiterplatte bildet. Es kommt beispielsweise eine Korrosionsschutzschicht aus Chromoxid ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in Betracht, da diese neben der Schutzwirkung auch noch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist.

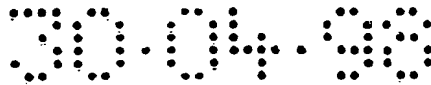
30.04.98

3

Wenn der Werkstoff der Verbundleiterplatte größere Mengen Chrom enthält, bildet sich die Korrosionsschutzschicht der Verbundleiterplatte bereits schon bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Dies hat jedoch den unerwünschten Nebeneffekt, daß bei hohen Temperaturen flüchtige Chromverbindungen aus der Verbundleiterplatte abdampfen können. Dadurch wird die Funktionsfähigkeit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle beeinträchtigt und damit auch die Leistungsfähigkeit des gesamten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels. Die Einschränkung der Leistungsfähigkeit ist hier durch Alterungseffekte in den Elektroden der Elektrolyt-Elektroden-Einheit bedingt.

Die chromhaltige Verbundleiterplatte weist in der der Kathode zugewandten Oberfläche eine Anzahl von Kanälen auf, wobei jeweils zwei Kanäle durch einen Steg voneinander getrennt sind. Durch die Oberfläche des Steges der Verbundleiterplatte wird eine stromleitende Verbindung mit der Kathode der Elektrolyt-Elektroden-Einheit hergestellt. Die Oberflächenbeschaffenheit des Steges muß also dergestalt sein, daß das Verdampfen von chromhaltigen Verbindungen aus der Verbundleiterplatte durch die Oberfläche vermieden wird und zugleich eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit gewährleistet ist. In den Kanälen, genauer auf deren Oberfläche, die durch die Stege voneinander getrennt sind, muß diese zusätzliche Forderung der elektrischen Leitfähigkeit nicht erfüllt sein.

Der Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle und einen Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel dergestalt anzugeben, daß ein Verdampfen von chromhaltigen Verbindungen aus den chromhaltigen Verbundleiterplatten über ihre Stege weitgehend vermieden wird und daß dennoch eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit für einen elektrischen Strom durch die Oberflächen der Stege gewährleistet wird.



Bei einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit wenigstens einer chromhaltigen Verbundleiterplatte, die in der der Kathode zugewandten Oberfläche wenigstens zwei Kanäle aufweist, wobei jeweils zwei Kanäle durch einen Steg voneinander getrennt sind, und die Oberfläche der Verbundleiterplatte mit einer Schicht versehen ist, enthält die Schicht gemäß der Erfindung  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wobei die Schicht im Bereich der Oberfläche des Steges wenigstens ein weiteres chemisches Element zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit aufweist.

Mit der Schicht wird ein Verdampfen von chromhaltigen Verbindungen durch die Oberflächen der Stege aus der chromhaltigen Verbundleiterplatte weitgehend vermieden und zugleich eine gute elektrische Leitfähigkeit für einen elektrischen Strom durch die Oberflächen erreicht. Dadurch wird die Funktionsfähigkeit der Hochtemperatur-Brennstoffzelle und zugleich die Leistungsfähigkeit derselbigen verbessert.

Die metallische Verbundleiterplatte wird hier mit Aluminium beschichtet, wobei die Abscheidung mittels „chemical vapour deposition“ (CVD), „pack cementation“ oder einem anderen Beschichtungsverfahren erfolgen kann. Das Aluminium wird durch eine Oxidationsbehandlung in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt, welches sich hervorragend als Chromdiffusionssperre erweist. Allerdings weist das reine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine niedrige elektrische Leitfähigkeit auf. Um auf den Stegen der Verbundleiterplatten eine elektrisch leitfähige Schicht zu erhalten, werden gezielt auf die Stege der Verbundleiterplatten zusätzlich zum Aluminium ein oder mehrere chemische Elemente zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt bevorzugt vor der Aluminiumbeschichtung. Sie kann aber auch danach erfolgen.

Nach der Beschichtung werden die Verbundleiterplatten einer Wärmebehandlung unter Sauerstoffatmosphäre unterzogen, wobei

30.04.98

5

eine oxidische Schicht gebildet wird. Im Bereich der Kanäle erhält man somit eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht, die die Chromverdampfung weitgehend unterbindet. Im Bereich der Stege kommt es je nach den thermodynamischen Stabilitätskriterien zu einer Bildung von Mischoxiden, die gegenüber dem reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweisen, und somit den Anforderungen an die hier geforderte elektrische Leitfähigkeit genügen.

- 10 Vorzugsweise enthält die Schicht im Bereich der Stege als chemische Elemente Barium, Beryllium, Calcium, Cadmium, Cobalt, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Nickel, Strontium, Lanthan, Yttrium und/oder Tantal.
- 15 Gemäß der Erfindung weist ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel eine Anzahl solcher Hochtemperatur-Brennstoffzellen auf.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen wiedergegeben.

- Zum besseren Verständnis der Erfindung und ihrer Weiterbildungen werden Ausführungsbeispiele anhand einer Figur erläutert. Die Figur zeigt einen Ausschnitt aus einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel mit zwei Hochtemperatur-Brennstoffzellen in schematischer Darstellung.

- In der Figur erkennt man einen Ausschnitt aus einem Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel 2. Der Ausschnitt umfaßt zwei nicht vollständig dargestellte Hochtemperatur-Brennstoffzellen 4, 6 (in der Regel enthält ein Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel wenigstens fünfzig solcher Hochtemperatur-Brennstoffzellen).



Die Hochtemperatur-Brennstoffzellen 4,6 umfassen in der angegebenen Reihenfolge jeweils eine Verbundleiterplatte 8, innerhalb eines Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels, d.h. nicht an seinen Enden, wird eine Verbundleiterplatte auch als bipolare Platte bezeichnet, eine Elektrolyt-Elektroden-Einheit 10,12 und eine weitere nicht dargestellte Verbundleiterplatte. Zwischen der Verbundleiterplatte 6, welche im Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel 2 sowohl der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 4 als auch der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 6 zugeordnet ist, und den Elektrolyt-Elektroden-Einheiten 10,12 werden in der Regel außerdem noch zusätzliche Kontaktschichten angeordnet.

Die Elektrolyt-Elektroden-Einheiten 10,12 umfassen in der angegebenen Reihenfolge jeweils eine Kathode 14,16, einen Festelektrolyten 18,20 und eine Anode 22,24.

Die Verbundleiterplatte 8 besteht aus einer Chrombasislegierung. In die Oberfläche 30 der Verbundleiterplatte 8, die der Kathode 14 der Elektrolyt-Elektroden-Einheit 10 zugewandt ist, und in die Oberfläche, die der Anode 24 der Elektrolyt-Elektroden-Einheit 12 zugewandt ist, sind parallel zueinander verlaufende Kanäle 26 eingearbeitet. Jeweils zwei parallel zueinander verlaufende Kanäle 26 sind durch einen Steg 28 voneinander getrennt. In den Kanälen 26 werden Betriebsmittel zum Betreiben des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2 geführt. In den Kanälen 26, die der Kathode 14 der Elektrolyt-Elektroden-Einheit 10 der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 4 zugewandt sind, wird beispielsweise Sauerstoff  $O_2$  geführt, wohingegen in den Kanälen 26, die der Anode 24 der Elektrolyt-Elektroden-Einheit 12 der Hochtemperatur-Brennstoffzelle 6 zugewandt sind, Wasserstoff  $H_2$  zugeführt wird.

Die Oberfläche 30 ist mit einer  $Al_2O_3$ -haligen Schicht 32 versehen, wobei die Schicht 32 im Bereich der Oberflächen 34 der

Stege 28 wenigstens ein weiteres chemisches Element zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit enthält. Die Schicht 32 enthält wenigstens 90 Gew.-% Aluminium. Mit der Schicht 32 können vorzugsweise Schichtdicken zwischen 20 und 200 µm realisiert werden. Es sind aber auch größere Schichtdicken erreichbar.

Vorzugsweise enthält die Schicht 32 im Bereich der Stege 28 als chemische Elemente Barium, Beryllium, Calcium, Cadmium, Cobald, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Nickel, Strontium, Lanthan, Yttrium und/oder Tantal.

Eine Funktionseinschränkung des Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2 aufgrund der Verdampfung von flüchtigen chromhaltigen Verbindungen aus der chromhaltigen Verbundleiterplatte 8 ist somit nahezu ausgeschlossen, obwohl dennoch die elektrische Leitfähigkeit für den Stromübergang zwischen der Verbundleiterplatte 8 und der Kathode 14 der Elektrolyt-Elektroden-Einheit 10 ausreichend ist. Die Leistungsfähigkeit des gesamten Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapels 2 wird somit gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Ausführungsformen verbessert.

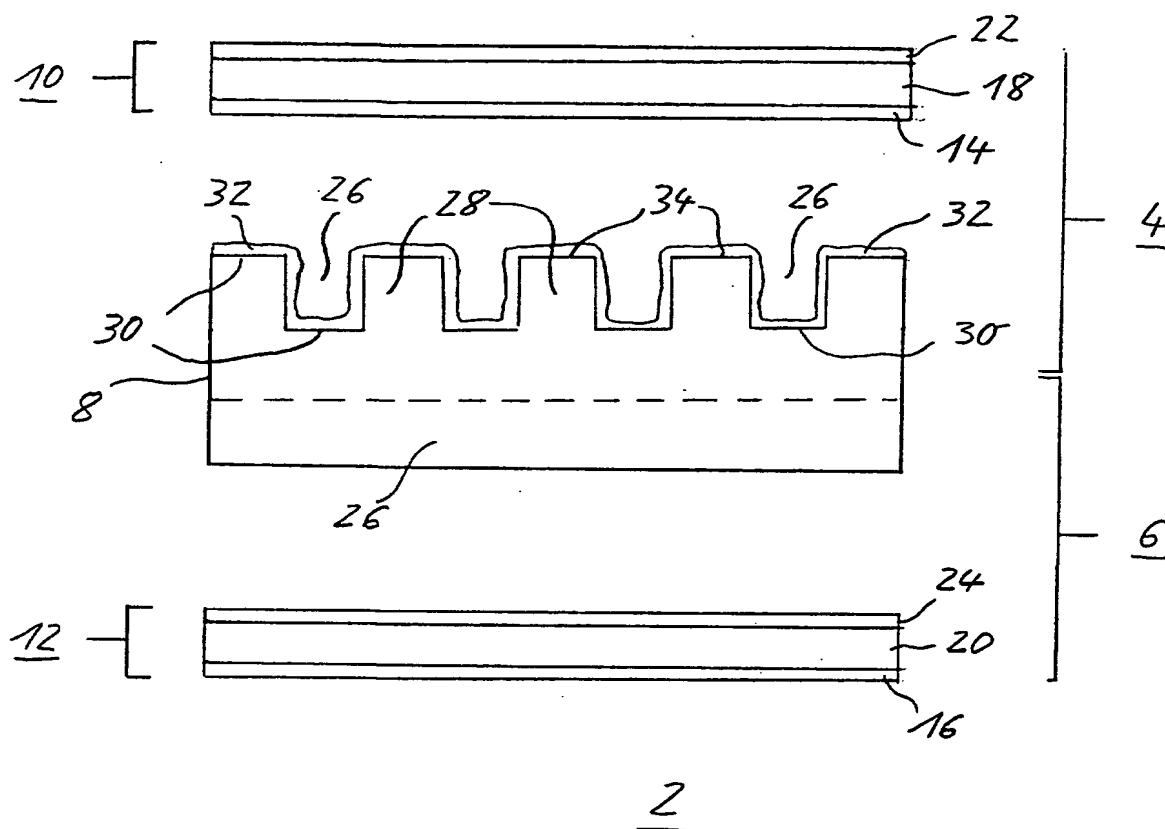


30.04.98

## Schutzansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzelle (4,6) mit wenigstens einer chromhaltigen Verbundleiterplatte (8), die in der der Kathode zugewandten Oberfläche (30) wenigstens zwei Kanäle (26) aufweist, wobei jeweils zwei Kanäle (26) durch einen Steg (28) voneinander getrennt sind, und die Oberfläche (30) der Verbundleiterplatte (8) mit einer Schicht (32) versehen ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (32)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthält, wobei die Schicht (32) im Bereich der Oberfläche (34) des Steges (28) wenigstens ein weiteres chemisches Element zum Erhöhen der elektrischen Leitfähigkeit enthält.
2. Brennstoffzelle (4,6) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als chemische Elemente Barium, Beryllium, Calcium, Cadmium, Cobalt, Kupfer, Eisen, Magnesium, Mangan, Nickel, Strontium, Lanthan, Yttrium und/oder Tantal vorgesehen sind.
3. Brennstoffzelle (4,6) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (32) wenigstens 90 Gew.-% Aluminium enthält.
4. Brennstoffzelle (4,6) nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht (32) eine Dicke zwischen 20 und 200  $\mu\text{m}$  besitzt.
5. Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel (2) mit einer Anzahl von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (4,6) nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

30.04.98



FIG